ÜBER DIE PASSIVITÄT DES KOBALTS UND NICKELS IN ALKALILÖSUNGEN UND DIE BILDUNG VON KOMPLEXEM KOBALTI- UND NICKELICARBONAT.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LIBRARIAT BIBL.

VORGELEGT VON

OTTO FRITZE

AUS DÜBEN A. MULDE.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1909.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Privatdozent Dr. C. Tubandt ausgeführt. Herrn Privatdozent Dr. C. Tubandt spreche ich für seine liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Kobalt und Nickel sind gleich dem Eisen und einer Reihe anderer Metalle dadurch ausgezeichnet, dass sie einen eigentümlichen Zustand anzunehmen vermögen, in dem sie edler erscheinen, als es ihrer normalen Stellung in der Spannungsreihe entspricht — man bezeichnet diesen Zustand der Metalle als den passiven Zustand.

Diese Passivität, welche bis zu einem gewissen Grade bereits an der Luft und mehr noch bei Berührung mit starken Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, eintritt, äussert sich bei beiden Metallen namentlich auch darin, dass sie bei anodischer Polarisierung die Fähigkeit verlieren, Jonen zu entsenden, und statt dessen Anionen bezw. Sauerstoff an ihnen abgeschieden werden können. Bei der Deutung dieses Zustandes der Metalle ist man sich darin einig, dass er durch den Sauerstoff bewirkt wird, des weiteren aber gehen die Anschauungen auseinander, indem auf der einen Seite der Grund des Passivwerdens in der Bildung einer feinen Oxydhaut, auf der anderen in der Entstehung einer Sauerstoffhülle am Metall oder einer oberflächlichen Metallsauerstofflösung erblickt wird. Nach einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen der letzten Jahre ist jedoch bei Eisen und Kupfer experimentell erwiesen, dass sie sich bei anodischer Polarisierung in Alkalilösungen tatsächlich mit einer die Metalle gegen weiteren Angriff schützenden Oxydschicht bedecken, und dass der passive Zustand dieser Metalle in der Oxydtheorie die einfachste und zugleich völlig ausreichende Erklärung findet.[1])

1) Haber und Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 12. 49; Haber und Maitland, Zeitschr. f. Elektrochem. 13. 309; E. Müller und Spitzer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 50. 321; E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13. 133; Coehn und Jacobsen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 5. 321; Ruer, Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 309.

Über das anodische Verhalten von Kobalt und Nickel in Lösungen von Alkalihydroxyd und -carbonat liegen schon ältere Untersuchungen vor, doch gehen die Angaben auf den Gegenstand nicht näher ein; Bicarbonatlösungen haben unseres Wissens bei den Untersuchungen über die anodische Polarisierung der beiden Metalle überhaupt noch keine besondere Berücksichtigung gefunden. Ich habe deshalb die vor einigen Jahren von Tubandt bei Untersuchungen über die höheren Verbindungsstufen der genannten Metalle auch nach dieser Richtung begonnenen Versuche[1]) aufgenommen und weiter verfolgt; sie bilden den ersten Teil der vorliegenden Arbeit.

Im Anschluss daran werden dann Beobachtungen über die Bildung von complexem Kobalti- und Nickelicarbonat mitgeteilt, von denen namentlich das letztgenannte als das erste bisher überhaupt aufgefundene Salz des 3wertigen Nickels einiges Interesse beanspruchen dürfte, sowie einige die beiden Metalle betreffende analytische Tatsachen behandelt.

---

1) Z. f. anorg. Ch. 45, 73 und 368.

I. Kobalt und Nickel als Anoden in Alkalilauge.

Versuchsanordnung: Ein etwa 200 ccm fassender, durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossener Glastrog wurde mit 150 ccm Kalilauge der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Konzentration beschickt. Als Anode diente gewöhnlich ein eng an der Glaswand anliegendes Kobalt- bezw. Nickelblech von 40 qcm einseitiger Oberfläche, als Kathode ein kleines Platinblech, beide durch eine kleine mit Lauge gleicher Konzentration gefüllte Tonzelle getrennt. Ein dicht vor der Anode eintretender lebhafter Wasserstoffstrom diente dazu, während des Versuches die Luft nach Möglichkeit aus dem Gefässe fernzuhalten, und sorgte zugleich für die Rührung der Anodenflüssigkeit. Durch dieses System wurde ein Strom von konstanter Stärke hindurchgeschickt. Auf eine direkte Messung des Potentials der Kobalt- bezw. Nickelanode gegen eine Normal-Elektrode ist verzichtet worden; ich beschränkte mich auf die Messung der Klemmenspannung und die Beobachtung der an den Anoden auftretenden Erscheinungen.

1. Kobalt.

Schliesst man den Strom, so beobachtet man bei Anwendung kleiner Stromdichten und genügender Konzentration der Lauge, wie sich die letztere in der Nähe der Anode alsbald schön tiefblau färbt und sodann von dieser ebenso gefärbte Schlieren sich ablösen; nach wenigen Minuten ist der ganze Elektrolyt tiefblau. Die Spannung stellt sich hierbei auf einen gemäss dem Ohm'schen Gesetz der jeweils angewendeten polarisierenden Stromstärke korrespondierenden

niedrigen Wert ein. Das Metall geht als Oxydul in Lösung. Nach einer gewissen, je nach der angewandten Stromstärke und den sonstigen Versuchsbedingungen längeren oder kürzeren Zeit schnellt dann aber die Spannung plötzlich zu einem erheblich höheren Wert empor; gleichzeitig setzt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, die bis dahin nicht bemerkbar war, an der Anode ein, welche, so lange blank, sich rasch mit einer zunächst in den schönsten Farben dünner Blättchen schillernden, bei grösserer Dicke allmählich tief schwarzen und ziemlich festhaftenden Schicht überzieht. Der tiefblau gefärbte Elektrolyt wird missfarbig und scheidet bald alles Kobalt als schwarzblau gefärbtes Oxyd ab, teils in Form eines lose an der Anode haftenden Überzuges, teils als in dem Elektrolyten suspendierte schwarze Flocken. Die Anode ist vom Augenblick des Spannungsanstieges an praktisch unlöslich. Die Spannung steigt währenddessen nur noch um ein geringes an und zwar entsprechend der Dicke der auf der Anode sich ausbildenden Oxydschicht.

In welcher Weise das Eintreten des plötzlichen Spannungsanstieges und der beschriebene Wechsel der an der Anode sich abspielenden chemischen Vorgänge zeitlich mit den Versuchsbedingungen: Stromdichte, Konzentration der Lauge, Temperatur, sowie dem Einfluss der Rührung des Elektrolyten, verknüpft sind, werden am besten die Versuche selbst erkennen lassen, die hier zunächst angeführt werden mögen.

a) Einfluss der Stromdichte.

10 n-Kalilauge, Zimmertemperatur.

Versuch 1.

Stromstärke: 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,5
10	0,8
90	0,8

Nach Stromschluss an der Anode blaue Schlieren, keine Sauerstoffentwicklung; nach Unterbrechung Anode mit festhaftender, grauer Schicht bedeckt, Elektrolyt tiefblau.

Versuch 2.

Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,6
2	0,93
8	1,0
20	1,04
50	1,8

Zunächst wie Versuch 1, nach 50 Minuten plötzlicher Spannungsanstieg und Gasentwicklung, Anode mit schwarzer Schicht bedeckt, die sich bis auf eine dünne Haut wegwischen lässt.

Versuch 3.

Stromstärke: 0,2 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,85
1	1,1
2	1,6
3	2,2

Anfangs blaue Schlieren, nach 2 Minuten Gasentwicklung, Elektrolyt schwach blau, Anode wie bei Versuch 2.

Versuch 4.

Stromstärke: 0,4 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,8
$^1/_4$	2,2

Elektrolyt ganz schwach blau. Nach 15 Sek. schon Gasentwicklung, Anode wie bei Versuch 2.

Versuch 5.

Stromstärke: 4 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	3,2

Sofort hohe Spannung und Gasentwicklung, Elektrolyt farblos, Anode mit feiner, festhaftender, bronzefarbiger Haut überzogen.

b) Einfluss der Konzentration der Lauge.

Stromstärke: 0,4 Amp., Zimmertemp.

Versuch 6.

5 n-Kalilauge.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,63
1	0,64
2	0,65
4	0,74
5	1,4
6	1,6
7	1,76
8	1,79
9	1,8
15	1,8

Elektrolyt blau, Anode dunkel.

Versuch 7.

2,5 n-Kalilauge.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,64
$^1/_2$	1,4
1	1,8

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
2	1,82
3	1,84

Elektrolyt fast farblos, Anode messingfarben.

c) Einfluss der Temperatur.

Temperatur 80—95°, 10 n-Kalilauge.

Versuch 8.

Stromstärke: 0,06 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,4
60	0,4
120	0,4
360	0,45

Wie Versuch 1, nach Unterbrechung Anode mit starker, schwarzer Schicht bedeckt.

Versuch 9.

Stromstärke: 0,15 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,45
90	1,80

Versuch 10.

Stromstärke: 0,8 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,65
1	0,70
2	1,90

Versuch 11.

Stromstärke: 2 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,8
$^1/_2$	2,4

Nur am Anfang blaue Schlieren, Anode schwarz.

Versuch 12.

5 n-Kalilauge, Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,44
$^1/_2$	0,48
1	0,56
5	0,58
25	0,6
29	0,66
30	1,28
40	1,28
50	1,44
68	1,60
110	1,60

Versuch 13.

2,5 n-Kalilauge, Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,54
1	0,57
5	0,62
15	0,64
16	1,28
20	1,38
21	1,48

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
22	1,56
25	1,64
30	1,64

Anode schwarz, Elektrolyt schwach blau.

Versuch 14.

Temperatur = 0°, 10 n-Kalilauge
Stromstärke: 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,82
1	0,86
2	0,96
3	1,3
4	1,7
5	1,8
6	1,86
10	1,86

Anode messingfarben, Elektrolyt fast farblos.

Versuch 15.

Temperatur = — 16° bis — 12°
Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	2,0
10	2,0

Sofort Gasentwicklung, Elektrolyt farblos, Anode mit ganz schwachem, bronzefarbigem Anflug.

Versuch 16.

Temperatur = — 15° bis — 10°
Stromstärke: 0,8 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	2,7
10	2,6

Anode nach $1\,^1/_2$ Std. noch vollkommen blank.

Versuche mit höheren Stromdichten ergaben dasselbe Resultat.

d) Einfluss der Rührung.

Stromstärke: 0,08 Amp., Zimmertemp., 10 n-Kalilauge.

1. Mit Rühren.

Siehe Versuch 2!

Versuch 17.

2. Ohne Rühren.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,74
$^1/_2$	0,8
1	0,84
2	0,87
3	0,9
4	0,96
$4\,^1/_2$	1
5	1,4
6	1,6
7	1,8
8	2,0
10	2,04
20	2,06

Die Versuche lassen erkennen, dass das Kobalt zunächst eine niedrige, allmählich ein wenig ansteigende Spannung aufweist, dass dann auf einmal ein plötzlicher Spannungsanstieg erfolgt, von dem ab dann wieder nur ein ganz langsames, geringfügiges Ansteigen zu konstatieren ist. Der Spannungsanstieg tritt um so später ein, je geringer die

Stromdichte, je konzentrierter die Lauge, je höher die Temperatur ist. Der plötzliche Wechsel der Spannung ist mit einer Änderung der Anodenvorgänge verknüpft.

Solange die niedere Spannung anhält, geht das Kobalt, wie mittels eines gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Kupfervoltameters festgestellt wurde, quantitativ als Oxydul in Lösung:

Amp.	Dauer	Temp.	Cu-Zunahme	Aeq. an Co	Gewichtsabnahme der Co Anode[1])
0,043	1	15°	0,0504	0,0467	0,0474
0,072	1	90°	0,0852	0,0792	0,0785

Die Anode bleibt bei der niedrigen Spannung zunächst einige Zeit blank, um sich dann allmählich mit einer dünnen, aber ziemlich festhaftenden, grauen Haut zu überziehen, auf der zuweilen auch bald einige dunklere Flecke erscheinen. Wartet man dagegen, bis der plötzliche Spannungsanstieg erfolgt ist, so ist die ganze Anode mit einer dunklen Schicht überzogen, die sich leicht wegwischen lässt bis auf eine dünne, sehr festhaftende, bronzefarbige Haut. Polarisiert man mit Stromdichten, bei denen der Spannungsanstieg sehr bald nach Stromschluss eintritt, so bildet sich nur diese dünne Haut, die auch bei längerer Polarisierung nicht an Dicke zunimmt. Bei Stromdichten endlich, die momentan die höhere Spannung herbeiführen, erscheint die Kobaltanode nach dem Herausnehmen noch vollkommen blank; vergleicht man sie dagegen mit einem anderen frisch abgeschmiergelten Kobaltblech, so nimmt man darauf einen leichten, bronzefarbigen Ton wahr, sie ist offenbar ebenfalls mit einer, wenn auch ausserordentlich dünnen Oxydhaut überzogen. Dass der Spannungsanstieg an die Entstehung einer solchen Oxydhaut geknüpft ist, lässt

1) Die Kobaltanode wurde vor dem Wägen in verdünnte Salzsäure getaucht, mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier getrocknet. Durch kurzes Eintauchen in verdünnte Salzsäure wird das Metall selbst, wie besonders geprüft wurde, nicht angegriffen.

sich sehr schön beobachten, wenn man ohne Rührung des Elektrolyten polarisiert. Man sieht dann, wie eine feine dunkele Haut von den Rändern, namentlich von dem unteren aus, wo infolge des Hinabsinkens der blauen Schlieren der Elektrolyt intensiver gefärbt ist, nach der Mitte zu fortschreitet und wie dann, sobald das letzte metallglänzende Stück der Oberfläche verschwunden ist, plötzlich Spannungsanstieg und Sauerstoffentwicklung eintritt. Die Anode erscheint vorübergehend in den schönsten Farben dünner Blättchen, die dann allmählich in tiefschwarz übergehen. Vom Moment des Spannungsanstieges an geht kein Kobalt mehr in Lösung, die weiter geleistete anodische Stromarbeit besteht zum bei weitem grössten Teil in Sauerstoffentwicklung, ein kleiner Teil wird zur weiteren Oxydation des Kobaltoxyduls in unmittelbarer Nähe der Anode verwendet.

Unterlässt man nun, den Strom weiter zu regulieren, so nimmt die Stromstärke allmählich ab, während die Spannung entsprechend zunimmt; auf der Anode wird ein Teil des gelösten Kobalts als schwarzes Oxyd niedergeschlagen, während alles übrige sich in dem bis dahin rein tiefblauen Elektrolyten unter Einwirkung des entwickelten Sauerstoffes in Form schwarzblauer Flocken ausscheidet.[1]) Dass Kobalt nach Erreichung der hohen Spannung in einer höheren Oxydationsstufe, als kobaltige oder als Kobaltsäure, in Lösung zu gehen vermag, wie im analogen Falle das Eisen, wurden bei den Versuchen keinerlei Andeutungen bemerkbar.

Im Kathodenraume war niemals Kobalt, auch nicht in Spuren, nachzuweisen. Wohl wandert das Hydroxydul nach der Kathode, vermag die Tonzelle aber nicht zu durchdringen, sondern wird an deren Aussenwandung allmählich ausgeflockt, so dass diese bei länger fortgesetzter Elektrolyse sich mit einer gallertartigen, blauen Schicht überzieht: Das Kobalt-

1) Dieses Oxyd enthält stets mehr Sauerstoff als dem Verhältnis $Co_2 O_3$ entspricht. Tubandt, Z. f. anorg. Ch. 45. 73 (1905).

hydroxydul befindet sich in den blauen Lösungen in kolloidaler Form.[1])

Lässt man die mit einer dünnen Oxydschicht bekleidete Anode stromlos mit der Lauge in dauernder Berührung, so geht sie allmählich wieder in den die niedere Spannung bedingenden Zustand über. Die Zeit, nach welcher das geschieht, ist natürlich abhängig von der Dicke und sonstigen Beschaffenheit der dunklen Schicht, die ihrerseits wieder bedingt wird durch die Dauer der vorhergegangenen Polarisierung bei der hohen Spannung und den äusseren Bedingungen, unter denen diese stattgefunden hat.

Bei sehr hohen Stromdichten ist die Oxydhaut auch nach andauernder Polarisation so dünn, dass sie kaum erkennbar ist, infolgedessen wird hier der Zustand, bei dem das Kobalt mit niedriger Spannung in Lösung geht, auch sehr rasch wieder erreicht. Eine mit 5 Amp. polarisierte Anode von 5 qcm Oberfläche ($N\,D_{100} = 100$ Amp.) verhielt sich kurze Zeit (5 Min.) nach Stromunterbrechung einem Strom von geringer Stärke gegenüber genau so, als wenn sie vorher nicht polarisiert worden wäre.

Hat die schwarze Schicht dagegen, wie dies bei Elektrolysen mit niedrigen Stromdichten der Fall ist, eine grössere Stärke erreicht, stellt sich die niedere Spannung erst nach vielen Stunden wieder ein.

Taucht man die zu höherer Spannung polarisierte Kobaltanode in verdünnte Salzsäure, so zeigt sie dagegen bei erneutem Elektrolysieren mit schwachen Strömen in allen Fällen sofort wieder die niedrige Spannung.

Verdünnung der Kalilauge auf die Hälfte lässt die Erscheinungen qualitativ unverändert, der Spannungsanstieg tritt jedoch sehr viel früher ein, 2,5 n-Lauge lässt bei Zimmertemperatur eben noch eine schwach blaue, sogleich wieder verschwindende Färbung an der Anode entstehen.

---

1) Bezüglich der Natur der blauen Kobaltoxydullösungen siehe Tubandt, Z. f. anorg. Ch. 45, 367.

Was den Einfluss der Temperatur angeht, so zeigt sich, dass Temperatursteigerung den Zustand, in dem Kobalt bei niedrigerer Spannung in Lösung geht, begünstigt. Mit 0,06 Amp. Stromstärke z. B., wo bei Zimmertemperatur der Spannungsanstieg bereits nach etwa 1 Stunde eintritt, war er bei 90° selbst nach 6 Stunden noch nicht erfolgt, und die Stromdichten, bei denen das Kobalt momentan die höhere Spannung annimmt, sind bei Anwendung heisser Laugen, konzentrierter wie verdünnter, erheblich höher als bei solchen von Zimmertemperatur.

Auch die an der Anode auftretenden Erscheinungen sind bei Anwendung heisser Laugen von den bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten etwas verschieden, insofern als bei kleinen Stromdichten sich die niedrige Spannung zunächst unverändert erhält, auch wenn sich die Anode schon scheinbar vollständig mit einer tiefschwarzen Haut bedeckt hat. Es beruht dies darauf, dass in starker heisser Lauge auch das schwarze Oxyd etwas löslich ist, was zur Folge hat, dass die dunkle Schicht nicht vollständig kontinuierlich ist, und die Anode weiter in Lösung gehen kann. Erst wenn die dunkle Schicht eine ziemlich beträchtliche Stärke erreicht hat, findet der Spannungsanstieg statt. Man kann sich von der lösenden Wirkung der heissen Lauge sehr schön überzeugen, wenn man eine bei Zimmertemperatur mit einer schwarzen Haut überzogene Anode einige Zeit nach dem Spannungsanstieg in frische Lauge, ebenfalls von Zimmertemperatur, bringt und mit der gleichen Stromstärke weiter polarisiert: es stellt sich sofort wieder die hohe Spannung ein; taucht man sie nun aber in Lauge von 80°, so erscheint sie, indem die dunkle Haut mit blauer Farbe in Lösung geht, nach einiger Zeit wieder blank und zeigt beim Polarisieren die niedrige Spannung.

In abgekühlten Laugen ausgeführte Versuche zeitigen das entgegengesetzte Ergebnis. Kühlt man die Lauge unter 0° ab, so tritt selbst bei ganz schwachen Strömen sofort die höhere Spannung auf, es geht keine Spur von Kobalt in Lösung, und die Anode erscheint dauernd blank, nur ein

leichter Anhauch ist bemerkbar. In heisse Lauge gebracht, geht sie dagegen wieder sofort mit niederer Spannung in Lösung.

Bezeichnen wir in der üblichen Weise den Zustand des Kobalts, in dem es in seiner niedrigsten Oxydationsstufe in Lösung geht, als den aktiven, denjenigen, in dem es unangreifbar geworden ist, und bei dem der vorherrschende Vorgang an seiner Oberfläche in Sauerstoffentwicklung besteht, als den passiven Zustand des Metalles, so darf als sicher gelten, dass die Passivität hier auf der Bildung einer Oxydhaut beruht. Diese Oxydhaut entsteht, sobald die Grenzschicht der Lauge um die Anode mit Kobaltoxydul gesättigt ist. Ist diese Sättigung erreicht, so setzt sofort ein zweiter Vorgang ein, die Bildung von Kobaltoxyd aus Oxydul. Die Spannung, bei welcher dieser Vorgang sich vollzieht, ist nur wenig höher als diejenige, mit welcher das Kobalt als Oxydul in Lösung geht, und liegt tief unterhalb des Sauerstoffpotentials. Das lässt sich direkt zeigen, wenn man bei der Polarisation des Kobalts von vornherein Ströme verwendet, bei denen Sauerstoffentwicklung überhaupt nicht möglich ist; auch dann findet, sobald Sättigung der Anodenlauge mit Kobaltoxydul erreicht ist, Überführung in schwarzes Oxyd statt.

Folgende 2 Versuche zeigen dies:

Versuch 18.

Zimmertemperatur, Gesamtspannung 1,4 Volt.

Minuten	Amp.	Volt
0	0,60	0,9
7	0,60	0,95
10	0,58	0,97
15	0,55	0,98
20	0,53	1,0
30	0,53	1,0
55	—	1,30

Versuch 19.

Temperatur: 80—90°, Gesamtspannung 1,4 Volt

Minuten	Amp.	Volt
0	0,2	0,8
5	0,18	0,88
25	0,18	0,9
35	0,025	1,25

Diese beiden Versuche sind so ausgeführt, dass von der Wheatstone'schen Brücke, an deren Messdraht ein Akkumulator angeschlossen war, 1,4 Volt abgegriffen, und mit diesem Strome das Kobalt polarisiert wurde.

Die Erscheinungen sind die nämlichen wie bei Anwendung von Strömen höherer Gesamtspannung: die Anode geht zunächst als Oxydul in Lösung, dann beginnt die Spannung ganz langsam zu steigen, während die Anode sich mit einer schwarzen, an Dicke ständig zunehmenden Schicht von Oxyd überzieht. Dabei wächst der Widerstand der Zelle allmählich so stark, dass die Klemmenspannung der Gesamtspannung des Stromes fast gleich wird, und die Stromstärke zu einem ganz niedrigen Werte abfällt.

Da die Farbe der Oxydulhaut von der des Metalles nur wenig verschieden ist, so ist sie in der Lauge nicht leicht zu erkennen, nimmt man die Anode jedoch bei Versuchen mit niederen Stromdichten einige Zeit vor dem Spannungsanstieg aus dem Bade heraus, so ist deutlich eine graue, festhaftende Schicht zu erkennen — die allmähliche Bildung der dunklen Oxydhaut ist dagegen, wie oben erwähnt, auch im Bade leicht deutlich zu verfolgen.

Es ist klar, dass die die Bildung der Oxydhaut bedingende Sättigung der Grenzschicht des Elektrolyten an der Anode mit Kobalthydroxydul um so früher erreicht werden muss, je grösser die Stromdichte ist, und ebenso muss die Passivität um so früher eintreten, je verdünnter die Lauge ist, da die Löslichkeit des Kobalthydroxyduls mit abnehmender Konzentration der Lauge sehr rasch zurückgeht. Beides wird

auch durch die Versuche bestätigt. Da weiter die Löslichkeit des Kobaltoxyduls in hohem Grade von der Temperatur der Lauge abhängig ist, so muss Temperaturerhöhung den Eintritt der Passivität verzögern, Temperaturerniedrigung ihn dagegen begünstigen. Endlich wird man erwarten müssen, dass Rührung der Lauge, durch welche das gebildete Oxydul von der Anode entfernt wird, das Passivwerden hintanhält: für alles dies geben die oben angeführten Versuche tatsächlich den Beleg.

Der Beginn der Entstehung der dunklen Oxydschicht bedeutet bei niederen Stromdichten noch nicht, dass damit das Kobalt vollkommen unlöslich geworden ist: während an den Stellen der grössten Stromdichte, namentlich an den Rändern, die Oxydbildung beginnt, sinkt an anderen Stellen infolge von Diffusion oder unter der Wirkung der Rührung die Konzentration des Hydroxyduls wieder unter die Sättigungsgrenze, so dass neues Kobalt in Lösung gehen kann. So kommt es, dass unter Umständen die vollständige Ausbildung der schwarzen Oxydhaut geraume Zeit in Anspruch nimmt. Das gilt namentlich für die Versuche bei höherer Temperatur. In starken heissen Laugen ist auch das Oxyd etwas löslich; infolgedessen wird bei Anwendung niedriger Stromdichten die dunkle Haut auch nach ihrer scheinbar vollständigen Ausbildung immer wieder durchbrochen, und das Kobalt kann weiter in Lösung gehen. In diesem Falle erreicht die dunkle Oxydschicht deshalb eine ziemlich beträchtliche Dicke, ehe das Kobalt vollständig passiv wird.

Bei Anwendung höherer Stromdichten (über 1 Amp.), bei denen das Kobalt sofort den passiven Zustand annimmt, und ebenso beim Arbeiten mit Temperaturen unter 0^0, wo selbst bei Anwendung ganz geringer Stromdichten momentan Passivität eintritt, erscheint die Anode vollkommen blank. Hier vermag das an der Anode entstehende Kobalthydroxydul nicht schnell genug fortzudiffundieren, um sofortige Übersättigung der Grenzschicht an der Anode zu vermeiden, diese überzieht sich infolgedessen sofort mit einer dünnen

Oxydhaut, so dass kein Kobalt weiter in den Elektrolyten gelangen, mithin die Oxydschicht auch nur eine äusserst geringe Dicke erreichen kann, die Anode also scheinbar völlig blank bleibt.

Beim Arbeiten mit heissen Laugen erreicht auch in diesem Falle — will sagen, auch wenn man Stromdichten anwendet, bei denen das Metall sofort passiv erscheint und zunächst blank bleibt — die Oxydschicht bald eine solche Dicke, dass sie deutlich sichtbar wird. Auch dies beruht darauf, dass in heissen, starken Laugen, wie schon erwähnt, auch die schwarzen Oxyde des Kobalts etwas löslich sind, genügend, um die anfänglich kaum erkennbare Oxydhaut durch fortgesetztes Lösen und Wiederniederschlagen in eine solche von deutlich sichtbarer Stärke zu verwandeln.

Ist das Kobalt durch Bildung der Oxydhaut praktisch unlöslich geworden, so muss, falls überhaupt weiter Stromfluss stattfinden soll, das Potential sich zu einem Werte erheben, bei dem ein neuer Vorgang stattfinden kann. Es steigt so hoch, dass Sauerstoffentwicklung stattfinden kann. Dieser Vorgang ist es, durch den die anodische Stromarbeit dann ausschliesslich bestritten wird. Wird durch Eintauchen der Kobaltanode direkt ein Strom von so hoher Dichte geschlossen, dass das Metall sofort passiv erscheint, und geht man dann zu niedriger Stromdichte herab, so behält bei gewöhnlicher Temperatur das Kobalt weiter die hohe Spannung bei. Anders bei hoher Temperatur: hier wird beim Herabgehen mit der Stromdichte zunächst zwar auch die hohe Spannung beobachtet, nach einiger Zeit jedoch tritt Spannungserniedrigung ein, und Kobalt geht in Lösung. Es ist klar, dass die Erscheinung auf nichts anderem beruht, als dass in der heissen Lauge nach Eintritt der niederen Stromdichte die dünne Oxydhaut, die die Passivität hervorgerufen hat, gelöst und dadurch das Kobalt wieder aktiv wird, während in kalten Laugen ein solches Auflösen nicht stattfindet, die Anode also auch bei kleiner Stromdichte weiter passiv bleiben muss.

2. Nickel.

Nickel gilt im Gegensatz zum Eisen und Kobalt bei anodischer Polarisierung in Alkalilauge als völlig unangreifbar,[1]) ein Umstand, dem ja die Möglichkeit seiner Anwendung im Knallgascoulometer zuzuschreiben ist. Ganz streng trifft dies jedoch vielleicht nicht zu; bei niedrigen Stromdichten findet in starken Laugen, namentlich in heissen, ein, wenn auch ausserordentlich geringfügiger, so doch deutlich bemerkbarer Angriff der Nickelanode statt, und es ist unverkennbar ein plötzlicher Spannungswechsel zu beobachten, genau wie beim Kobalt. Die Versuche wurden in der gleichen Anordnung ausgeführt, wie oben bei Kobalt beschrieben wurde.

Nach Stromschluss stellt sich die Klemmenspannung einige Sekunden auf 0,8 Volt ein, um dann auf 1,8 Volt emporzuschnellen unter gleichzeitigem Einsetzen der Sauerstoffentwicklung. Die Anode überzieht sich mit einer grauen, an einzelnen Stellen etwas dunkleren Haut. Nach etwa $^1/_2$ Stunde in verdünnte Salzsäure gebracht,[2]) getrocknet und gewogen, zeigte sie eine Gewichtsabnahme von 0,4 mg.

Deutlicher zeigte sich der Angriff, wenn derselbe Versuch bei höherer Temperatur — 80° — ausgeführt wurde. Die Klemmenspannung hielt sich hierbei 10—15 Sekunden auf 0,5 Volt, ehe sie auf 1,6—1,7 Volt emporging. Die Anode hat sich mit einer dünnen braunschwarzen Haut überzogen; ihre Gewichtsabnahme betrug, nachdem sie wie oben behandelt war, 0,5 mg. Aus diesen Versuchen wäre zu schliessen, dass auch das Nickel bei anodischer Polarisierung in Alkalilauge nicht unter allen Umständen sofort passiv ist. Bei sehr niedrigen Stromdichten zeigt es sich zunächst wie Kobalt — wenn auch nur für sehr kurze Zeit — aktiv, indem bei niedriger Spannung etwas Nickeloxyd gebildet wird. Da dieses in der Lauge jedoch nahezu unlöslich ist, umkleidet es die Anode sofort in Form einer dünnen Haut und macht sie weiterhin vollkommen passiv.

1) Le Blanc, Boltzmann-Festschrift 1904, 183.

2) Nickel wird, ebenso wie Kobalt, von verdünnter Salzsäure nicht nachweisbar angegriffen.

II. Kobalt und Nickel als Anoden in Alkalikarbonatlösungen.

In Lösungen von Alkalicarbonat verhält sich das Nickel völlig passiv. Auch Kobalt erweist sich, wie die folgenden Versuche zeigen, nahezu unangreifbar.

Bei der Ausführung der Versuche war darauf Bedacht zu nehmen, dass bei der Elektrolyse von Karbonatlösungen an der Anode Bicarbonat gebildet wird, demgegenüber die beiden Metalle, wie die später anzuführenden Versuche ergaben, ein anderes Verhalten zeigen. Bei den angewandten geringen Stromstärken war dessen Bildung zwar nur in geringer Menge zu erwarten, ich habe sie aber doch vollständig auszuschliessen versucht, indem die Karbonatlösung kontinuierlich durch neue ersetzt wurde.

Die Versuche wurden in einem kleinen Becher ausgeführt, in den von unten 20%ige Kaliumkarbonatlösung eintrat und oberhalb der Anode durch einen seitlichen Ansatz wieder abfloss. Als Anoden dienten dieselben Bleche von Kobalt bezw. Nickel (40 qcm Oberfläche) wie früher, als Kathode ein kleines Platinblech. Ein Diaphragma wurde hierbei nicht angewendet.

1. Kobalt.

Bei Stromstärken von 0,02 und 0,04 Amp. und Zimmertemperatur hält sich die Spannung einige Sekunden auf 0,8 Volt und steigt dann sofort auf 2,1 Volt, indem zugleich Sauerstoffentwicklung einsetzt. Die Anode überzieht sich mit einer kaum wahrnehmbaren Haut, wird aber nicht weiter angegriffen, ihr Gewichtsverlust nach $^1/_2$ Stunde betrug nur einige zehntel Milligramm.

Etwas deutlicher war der Angriff, wenn die Lösung auf 60—70° erwärmt wurde. Die Klemmenspannung bei einer

Stromstärke von 0,04 Amp. hielt sich 10—20 Sekunden lang auf 0,6 Volt und ging dann auf 1,9 Volt empor. Die Gewichtsabnahme der Anode nach $^1/_2$ Stunde betrug, nachdem der darauf haftende Niederschlag entfernt war, 1,3 mg.

2. Nickel.

Nickel erweist sich unter den gleichen Bedingungen als vollkommen passiv, die Spannung stellt sich momentan auf den höheren Wert ein, die Oberfläche der Anode behält ihren Glanz; nur bei höherer Temperatur zeigten sich einige dunklere Fleckchen, ein Gewichtsverlust war in keinem Fall zu konstatieren. Höhere Stromstärken zeitigten dasselbe Ergebnis.

Der, wenn auch geringe, so doch immerhin deutlich nachweisbare Angriff der Kobaltanode ist auf die geringe Löslichkeit des Kobaltkarbonates in Alkalikarbonatlösungen zurückzuführen, die schon von Rose beobachtet wurde, während die vollkommene Unlöslichkeit des Nickelkarbonats in solchen Lösungen einen nachweisbaren Angriff verhindert. Man wird indes kaum fehlgehen, wenn man die Passivität in Karbonatlösungen bei beiden Metallen auf die Bildung einer Schicht von unlöslichem Karbonat zurückführt, wenn diese — bei Kobalt deutlich sichtbar — bei Nickel infolge ihrer äusserst geringen Dicke sich auch dem Nachweis entzieht.

Unterlässt man es, die Karbonatlösung zu erneuern, so dass sich an der Anode Bicarbonat bilden kann, so macht sich nach einiger Zeit ein Angriff der Metalle deutlich bemerkbar: Das Nickel überzieht sich bei 1 Amp. Stromdichte mit einer dünnen, grauen Schicht, während nachweisbare Mengen von Nickel in den Elektrolyten übergehen, die sich aus der schwach-grünen Lösung in feinen Krystallen abscheiden. Die Kobaltanode wird sehr viel stärker angegriffen, unter Bildung von Kobaltocarbonat, von dem reichliche Mengen in Lösung gehen und teilweise zu grünem Kobaltisalz oxydiert werden.

III. Kobalt und Nickel als Anoden in Bicarbonatlösungen.

Die folgenden Untersuchungen über das anodische Verhalten von Kobalt und Nickel in Bicarbonatlösungen wurden im besonderen veranlasst durch die Beobachtungen Tubandts,[1]) dass beide Metalle bei anodischer Polarisierung in konzentrierten Lösungen von Kaliumbicarbonat in Lösung gehen, und dass dabei unter geeigneten Bedingungen komplexe Verbindungen von Kobalti- und Nickelicarbonat entstehen, von denen namentlich das letztere besonderes Interesse in Anspruch nehmen dürfte, da es bis dahin trotz vielfacher Bemühungen niemals gelungen ist, ein Salz des dreiwertigen Nickels zu erhalten, in diesem komplexen Nickelicarbonat also die erste Verbindung dieser Art vorliegt. Bei den auf die Darstellung dieser Verbindung gerichteten Bemühungen haben wir auch das anodische Verhalten beider Metalle in Bicarbonatlösungen eingehender verfolgt. Mit Ausnahme der wichtigen Untersuchungen von Haber und Goldschmidt[2]) über den anodischen Angriff des Eisens in Bicarbonatlösungen, sind diese letzteren beim Studium der Aktivitäts- und Passivitätserscheinungen der Metalle kaum berücksichtigt worden, obwohl sie doch gerade eine besondere Beachtung verdienen, insofern als sie alkalisch reagieren und dabei doch überschüssige freie Säure enthalten. Es schien deshalb auch bei den vorliegenden Untersuchungen mit Kobalt- und Nickelanoden keineswegs ausgemacht zu sein, wieweit sie als alkalische Flüssigkeiten die beiden Metalle vor anodischem Angriff schützen, bezw. wieweit der passive Zustand der Metalle in alkalischen

1) Z. f. anorg. Chem. 45. 73.
2) Z. f. El. 12. 49 (1906).

Flüssigkeiten durch die Gegenwart von freier Kohlensäure beeinflusst werden würde. Wollte man die mit Alkalihydroxyd- und -carbonatlösungen gemachten Erfahrungen und die daraus gezogenen Schlüsse über die Abhängigkeit der Passivität von der Bildung einer Oxydhaut auf den vorliegenden Fall übertragen, so durfte allerdings erwartet werden, dass die Gegenwart von Kohlensäure die Bildung einer solchen schützenden Oxydhaut hemmen, den Übergang der Metalle vom aktiven in den passiven Zustand verzögern würde. Diese Annahme hat sich in der Tat bestätigt. Die Gegenwart von Kohlensäure hebt den passiven Zustand der Metalle auf.

Die Versuche wurden in gleicher Anordnung ausgeführt wie die mit Alkalilauge. Als Elektrolyt wurde gewöhnlich Kaliumbicarbonat verwendet, nur in einigen Versuchen (29 und 39) wurde dieses durch Natriumbicarbonat ersetzt. Ein dicht an der Anode eintretender Kohlensäurestrom sorgte für die Rührung der Lösungen. Ich führe hier zunächst wieder die Versuche, namentlich so weit sie den Zusammenhang zwischen Versuchsdauer und Spannungsänderung unter den verschiedenen äusseren Bedingungen hervortreten lassen, an, um sie dann im Zusammenhang zu besprechen.

1. Kobalt.

a) Einfluss der Stromdichte und Konzentration der Bicarbonatlösung.

3 n-Kaliumhydrocarbonatlösung, Zimmertemperatur.

Versuch 20.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,4
15	0,5
30	0,6
120	0,6
180	0,6

Versuch 21.

Stromstärke: 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,7
2	0,8
5	0,9
25	1,0
90	1,0
100	2,4

Versuch 22.

Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,7
3	0,8
7	0,9
25	0,9
29	2,4

Versuch 23.

Stromstärke: 0,2 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	1,4
$^1/_4$	2,6

Versuch 24.

Stromstärke: 0,4 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	3,0
5	3,1
180	3,4

Versuch 25.

1,5 n-Kaliumhydrocarbonatlösung.

Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,9
2	1,0
5	1,2
7	1,3
8	2,5

b) Einfluss der Temperatur.

3 n-Kaliumhydrocarbonatlösung, Temperatur = 80°.

Versuch 26.

Stromstärke: 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,5
5	0,65
90	0,65
180	2,2

Versuch 27.

Stromstärke: 0,4 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	1,1
3	1,3
5	2,5
60	2,5

c) Einfluss der Rührung.

3 n-Kaliumhydrocarbonatlösung.

Zimmertemperatur, Stromstärke: 0,08 Amp.

1. Mit Rühren.

Siehe Versuch 22!

Versuch 28.

2. ohne Rühren.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,7
1	2,1

Versuch 29.

1,5 n-Natriumhydrocarbonatlösung.

Zimmertemperatur, Stromstärke 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,8
10	1,1
14	1,3
15	2,1

Beim Polarisieren in Bicarbonatlösungen zeigt das Kobalt also ebenfalls zunächst eine niedrige, nur wenig wachsende Spannung, bis auf einmal wieder ein plötzlicher Spannungsanstieg erfolgt. Danach bleibt die Spannung konstant oder steigt doch nur um ein geringes. Während des Anhaltens der niederen Spannung färbt sich der Elektrolyt allmählich rot, das Kobalt geht quantitativ in der Oxydulform in Lösung. Die Anode überzieht sich dabei allmählich mit einer rötlich grauen, festhaftenden Schicht von Kobaltocarbonat bezw. komplexem Kobaltokaliumcarbonat, in der sich auch bald rote Krystalle ausbilden. Entfernt man dieses Carbonat durch Eintauchen der Elektrode in verdünnte Salzsäure, so zeigt sich das Metall ziemlich stark angegriffen, besonders an den Stellen, wo sich Krystalle ausgebildet hatten.

Um zu beweisen, dass das Kobalt, solange die niedere Spannung anhält, quantitativ in der Oxydulform sich löst, wurde in den Stromkreis ein Kupfervoltameter eingeschaltet

und die Gewichtsabnahme der Kobaltanode mit der im Voltameter ausgeschiedenen Kupfermenge verglichen; es wurde gefunden:

Amp.	Dauer	Abgesch. Cu	Aeq. an Co	Gewichtsabnahme[1]) der Co Anode
0,075	2 Std.	0,1776	0,1647	0,1701
0,07	$1^1/_2$ „	0,1115	0,1034	0,1067

Die Gewichtsabnahme der Kobaltanode ist in beiden Fällen ein wenig grösser als der theoretisch berechnete Wert. Ähnliches ist aber auch anderwärts beobachtet worden und dürfte hier wie dort in der Annahme, dass das Metall an einzelnen Stellen seiner Oberfläche vom Strom unterfressen wird, und infolgedessen sich kleine Metallteilchen loslösen, seine einfachste Deutung finden.

Ist der plötzliche Spannungsanstieg erfolgt, so wird auch sogleich eine Änderung der Anodenvorgänge bemerkbar; es tritt alsbald Sauerstoffentwicklung ein, die so lange nicht zu bemerken war, und die bis dahin rotgefärbte Badflüssigkeit nimmt eine intensiv grüne Farbe an: das Kobaltosalz wird zu Kobaltisalz oxydiert. Die vorher auf der Anode beobachtete Karbonatschicht nimmt dabei allmählich an Dicke ab. Bei fortgesetztem Elektrolysieren wird an ihrer Stelle eine dunkle, zuletzt tiefschwarze Haut von Kobaltihydroxyd bemerkbar, die an einzelnen Stellen noch mit roten Krystallen durchsetzt ist.

Polarisiert man mit Stromdichten, bei denen die höhere Spannung sofort oder nach ganz kurzer Zeit eintritt, so bleibt die Anode scheinbar vollkommen blank, wird jedoch in keinem Falle vollständig passiv, sondern geht, wenn natürlich auch längst nicht quantitativ, so doch immer in nicht unerheblichen

1) Anode war beim Herausnehmen aus dem Bade stets mit einer dünnen rötlich-grauen Schicht bedeckt; um diese zu entfernen, wurde die Anode in verdünnte Salzsäure getaucht, dann mit Fliesspapier getrocknet und gewogen.

Mengen in Lösung, und zwar wird das Kobaltosalz in demselben Masse als es sich bildet sofort zu Kobaltisalz oxydiert, so dass die Badflüssigkeit niemals rot, sondern von Anfang an grün gefärbt ist.

Die Zeit, welche verstreicht, bis das Kobalt die hohe Spannung annimmt, steht im umgekehrten Verhältnis zur Stromdichte und zur Konzentration der Bicarbonatlösung (Versuch 20—25). Temperaturerhöhung (Versuch 21 u. 24, 26 u. 27) und Rührung (vergl. Versuch 22 u. 28) begünstigen in hohem Grade die Löslichkeit der Kobaltanode. Bei dem ohne Rührung ausgeführten Versuche (28), wo der Spannungsanstieg schon nach 1 Minute erfolgte, war auf der Anode nur ein ganz feiner Überzug von Karbonat bemerkbar.

Was den Einfluss der Temperatur angeht, so ist hier noch im besonderen darauf zu verweisen, dass nach einer bestimmten Zeit — bei Versuch 26 nach etwa $1^1/_2$ Std. — die Badflüssigkeit sich, im Gegensatz zu den bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuchen, zu trüben beginnt unter Ausscheidung von Kobaltocarbonat, das schliesslich in reichlichen Mengen den Boden und die Gefässwandungen bedeckt; die Anode zeigt dabei immer noch die niedere Spannung, erst sehr viel später — in dem angeführten Falle nach 3 Std. — tritt der plötzliche Spannungsanstieg mit den ihn begleitenden Erscheinungen: Gasentwicklung und Überführung der roten Kobaltosalz- in grüne Kobaltisalzlösung ein. Die Bildung der letzteren auch bei 80° zeugt von einer bemerkenswerten Beständigkeit des komplexen Kobaltikaliumcarbonats im Gegensatz zu der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit des entsprechenden Nickelisalzes, von dem später die Rede sein wird.

Unterbricht man nach erfolgtem Spannungsanstieg die Elektrolyse und polarisiert dann von neuem mit einem Strom von geringer Stärke, so hängt es einmal von der ursprünglichen Stromstärke, bei welcher der Spannungsanstieg erfolgt ist, und zweitens von der Dauer der Stromunterbrechung ab, ob das Kobalt nun wieder die niedere oder die hohe Spannung zeigt. War die Spannungserhöhung bei geringer Stromdichte

erfolgt, so beobachtet man, wenn der Strom kurz nach Unterbrechung wieder geschlossen wird, sofort wieder die hohe Spannung, auch wenn man frische Bicarbonatlösung anwendet; war die Polarisierung jedoch mit Stromdichten erfolgt, bei denen die Anode sofort die hohe Spannung zeigte, so beobachtet man, auch wenn die Polarisierung durch den schwachen Strom unmittelbar nach Unterbrechung des stärkeren geschah, die niedrige Spannung. Auch im ersterwähnten Falle stellt sich die niedere Spannung meist nach wenigen Minuten Unterbrechung wieder ein, vor allem, wenn man die Bicarbonatlösung durch frische ersetzt. Nach Eintauchen in verdünnte Salzsäure zeigt sich in allen Fällen sofort wieder die niedrige Spannung.

2. Nickel.

Die Versuche mit Nickel sind in Anbetracht der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit des Nickelisalzes, über dessen Bildung weiter unten Näheres mitgeteilt werden wird, gewöhnlich bei 0° ausgeführt worden. Dies ist der Grund, weshalb die Konzentration der angewandten gesättigten Bicarbonatlösungen bei diesen Versuchen etwas niedriger ist als beim Kobalt.

a) Einfluss der Stromdichte.

2,25 n (bei 0° gesättigte) Kaliumbicarbonatlösung, Temperatur: 0°.

Versuch 30.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,6
10	0,7
15	0,8
20	1,3
22	2,0
24	2,15

Versuch 31.

Stromstärke: 0,02 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,8
$^1/_2$	1,8
1	2,7

Versuch 32.

Stromstärke: 0,04 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,8
$^1/_6$	1,6
1	2,6

Versuch 33.

Stromstärke: 0,08 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,9
$^1/_{10}$	2,4

Versuch 34.

Stromstärke: 0,4 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	3,5
3	3,7

Einfluss der Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur.

Versuch 35.

3 n-Bicarbonatlösung, Temperatur: 20°.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,5
1	0,6

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
15	0,7
45	0,8
105	0,9
155	2,1

Versuch 36.

2,25 n-Bicarbonatlösung, Temperatur: 20°.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,6
15	0,75
20	1,2
25	1,7
28	2,1

Versuch 37.

3 n-Bicarbonatlösung, Temperatur: 80°.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,3
3	0,4
5	0,5
7	0,6
20	0,6
7 Std.	0,6

Einfluss der Rührung.

3 n-Bicarbonatlösung, Temperatur: 20°.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Mit Rührung.

Siehe Versuch 35!

Versuch 38.

Ohne Rührung.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,5
1	0,6
2	0,7
7	0,8
9	0,9
10	1,0
11	1,3
12	1,5
15	2,0
25	2,1

Versuch 39.

1,5 n-Natriumbicarbonatlösung, Temperatur: 20°.

Stromstärke: 0,006 Amp.

Versuchsdauer Minuten	Klemmenspannung Volt
0	0,7
10	0,9
20	1,1
30	1,25
40	2,1

Die Erscheinungen an der Nickelanode sind ganz analog denen beim Kobalt. Das Metall zeigt bei anodischer Polarisation zunächst eine niedrige, nur wenig wachsende Spannung, die nach einer gewissen Zeit dann plötzlich zu einem höheren Werte emporsteigt. Die hohe Spannung wird um so früher erreicht, je grösser die Stromdichte, je niedriger die Konzentration der Bicarbonatlösung ist. Erhöhung der Temperatur und Rührung des Elektrolyten verzögern den Eintritt der Spannungsänderung. Auch die chemischen Vorgänge, die sich dabei an der Nickelanode abspielen, sind den bei Kobalt beobachteten vollkommen analog.

Solange die niedere Spannung anhält, geht das Metall quantitativ in der Oxydulform in Lösung, der Elektrolyt färbt sich schwach grün, während die Anode sich bei geringen Stromdichten mit einer dünnen mattgrauen Haut überzieht, bei höheren dagegen scheinbar blank bleibt. Mit Eintritt der hohen Spannung stellt sich Gasentwicklung ein, während der Elektrolyt in der Nähe der Anode rotbraune Farbe annimmt, die sich allmählich dem ganzen Elektrolyten mitteilt, jedoch nur in der Kälte einigermassen beständig ist.

Schon bei Zimmertemperatur verschwindet sie sehr bald fast vollständig wieder, bei höheren Temperaturen tritt sie überhaupt nicht auf. Auch im abgekühlten Elektrolyten konnte die Rotfärbung nicht beobachtet werden, sowohl, wenn der Strom zu schwach (Versuch 30) war, als auch, wenn man ein bestimmtes Maximum (etwa 1 Amp. Dichte) überschreitet. (Vergl. S. 47 über die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der roten Nickelisalze.)

In beiden Fällen wurde dann, auch nachdem Spannungserhöhung und Sauerstoffentwicklung eingetreten war, an der Anode lediglich Bildung der schwachgrünen Oxydullösung beobachtet. Das Optimum der Nickelisalzbildung liegt etwa bei 0,2—0,4 Amp. Stromdichte. Auch bei Stromdichten, die fast momentan die höhere Spannung des Nickels herbeiführen (Versuch 34), kann man am Anfang deutlich die Entstehung roter Schlieren an der Anode beobachten, die allerdings sofort wieder verschwinden, bei Dichten über 2 Amp. ist indes davon überhaupt nichts mehr zu bemerken.

Angriff der Nickelanode findet in Bicarbonatlösungen jedoch in jedem Fall statt, allerdings in erheblich geringerem Masse als beim Kobalt beobachtet wurde.

Unterbricht man die Elektrolyse, nachdem das Nickel die hohe Spannung angenommen hat, und schaltet dann sogleich wieder einen Strom von geringer Dichte ein, so stellt sich stets sofort wieder die hohe Spannung her, auch wenn man die Bicarbonatlösung durch frische ersetzt; erst nach

längerer Berührung der stromlosen Elektrode mit der Bicarbonatlösung zeigt sie wieder die niedere Spannung.

Verwendet man statt der Kaliumbicarbonatlösung eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat, so tritt der Spannungsanstieg infolge der geringen Konzentration der Lösung gegenüber der des Kaliumsalzes zwar früher ein als bei Anwendung des letzteren; ein Vergleich mit den entsprechenden Versuchen mit Kobalt zeigt jedoch, dass der Zeitunterschied bei weitem nicht so gross ist wie dort; der Grund liegt, wie ich noch ausführlicher zeigen werde, in den Lösungsverhältnissen der entsprechenden komplexen Salze.

Ersetzt man die Bicarbonatlösung durch mit Kohlensäure gesättigtes destilliertes Wasser und polarisiert mit Stromstärken von etwa 0,02 Amp., so werden beide Metalle anodisch angegriffen und gehen in reichlichen Mengen als Bicarbonate in Lösung. Der Gewichtsverlust der Kobaltanode nach 2 Std. betrug 0,031 g, der der Nickelanode 0,0322 g. Die Metalle sind an einzelnen Stellen ziemlich stark angegriffen und mit einer feinen, deutlich sichtbaren, grauen Haut bedeckt, die Kobaltanode zeigte auch mehrere dunkle, leicht wegzuwischende Flecke — Kobaltihydroxyd. In einer Kohlensäurelösung können die beiden Metalle nicht als passiv betrachtet werden. Die gebildeten Bicarbonate bleiben zwar teilweise an der Anode haften und werden hier zum Teil in das höhere Oxyd verwandelt, die Oxydschicht ist jedoch keinesfalls kontinuierlich und vermag die Metalle nicht vor weiterem Angriff zu schützen. Selbst wenn einmal Kontinuität der Oxydschicht eintreten sollte, so wird diese kaum von Dauer sein, da sowohl Nickeli- als auch Kobaltihydroxyd durch kohlensäurehaltiges Wasser wie von anderen Mineralsäuren gelöst werden.

Überblickt man die angeführten Versuche, so zeigt sich, dass Kobalt und Nickel in Bicarbonatlösungen bei niederen Stromdichten zuerst aktiv sind, dann aber allmählich passiv werden. Bei mittleren Stromdichten erscheinen sie sogleich

passiv. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass die Passivität, wenn man darunter Unangreifbarkeit der Metalle versteht, namentlich beim Kobalt, in keinem Falle eine vollständige ist, die Metalle sich vielmehr nach erfolgtem Spannungsanstieg in einem Zwischenzustande zwischen Aktivität und Passivität befinden. Die dabei beobachteten Erscheinungen sind geeignet zur Unterstützung der Vorstellung, dass die Passivität beider Metalle in Alkalilösungen auf die Bildung einer Oxydhaut zurückzuführen ist. Die Schwerlöslichkeit des bei anodischem Angriff der beiden Metalle entstehenden Kobalto- bezw. Nickelocarbonats in der Alkalibicarbonatlösung bringt es mit sich, dass diese Salze schon kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse sich auf der Anodenfläche abzuscheiden beginnen und sie allmählich mit einer festhaftenden Decke überziehen. Diese Decke ist jedoch zunächst nicht kontinuierlich, sondern sie lässt einen Teil der Metalloberfläche frei, die dem weiteren Angriff ausgesetzt ist, und die niedere Spannung bleibt erhalten.

Indem so immer neue Mengen von Kobaltocarbonat gebildet werden und sich an der Anode festsetzen, nimmt die Carbonatschicht an Dicke zu. Hierbei steigt die Spannung schliesslich zu einem Werte, bei dem Oxydation des an der Anode festhaftenden Oxydulsalzes zu Oxydsalz stattfinden kann. Dieser Fall wird um so früher eintreten, je geringer die Löslichkeit der Carbonate in der angewendeten Bicarbonatlösung wird, in verdünnterer Lösung also früher als in einer konzentrierteren, bei Nickel früher als bei Kobalt, wie dies ja auch der Fall ist.

Das durch Auflösung von Nickelcarbonat in Kaliumbicarbonat entstehende komplexe Nickelkaliumcarbonat ist durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, es ist erheblich schwerer löslich als das entsprechende Natriumdoppelsalz; die beiden entsprechenden komplexen Kobaltsalze sind in ihrer Löslichkeit dagegen nicht wesentlich von einander verschieden. Die Folge davon ist, dass das Kobalt in Kalium- und Natriumbicarbonatlösungen gleicher Konzentration nahezu nach derselben Zeit passiv wird, während das Nickel in

Natriumbicarbonatlösung erheblich länger aktiv bleibt als in Kaliumbicarbonatlösung von gleicher Konzentration.

Ist die Spannung so hoch gestiegen, dass die Oxydation des Kobalto- bezw. Nickelcarbonates zu den entsprechenden Oxydsalzen stattfinden kann, so wird alsbald infolge Hydrolyse dieser Salze (vergl. unten) an der Kobalt- bezw. Nickelanode eine Oxydhaut entstehen. Diese Oxydschicht kann jedoch nicht als kontinuierlich betrachtet werden, da in diesem Falle das Metall gänzlich vor weiterem Angriff geschützt sein müsste, was weder bei Kobalt noch bei Nickel je ganz der Fall ist. Man wird sich die Haut vielmehr als mit Poren oder Rissen versehen vorzustellen haben,[1]) so dass stets grössere oder kleinere Teile des Metalles für den weiteren Angriff frei bleiben. Die Metalle bleiben also zunächst noch partiell aktiv. Erst wenn die Oxyddecke nach Erreichung einer bestimmten Dicke kontinuierlich geworden ist, wird die Passivität eine vollständige.

b) Über Kobalti- und Nickelicarbonate.

Die grünen Kobalticarbonatlösungen, von deren Bildung bei anodischer Polarisation des Kobalts in Alkalicarbonat- und -bicarbonatlösungen oben die Rede war, werden auch erhalten, wenn in Alkalibicarbonatlösungen gelöstes oder suspendiertes Kobaltocarbonat mit starken Oxydationsmitteln, Wasserstoffsuperoxyd, Brom, Hypochloriten u. s. w. versetzt wird,[2]) auch ihre Bildung an Platinanoden ist bereits untersucht worden.[3])

Ursprünglich als Verbindung einer Kobaltsäure oder kobaltigen Säure angesprochen, wurde in der gelösten Ver-

---

1) Vergl. Haber und Goldschmidt. Z. f. Electrochemie 12, 63.

2) Field, Journ. of chem. Soc. 1861; Durrant, Chem. News 73, 228; Hanes u. Mac. Connel, Transact. chem. Soc. 71, 584 (1897); Job, Ann. chim. phys. [7] XX. 205 (1900).

3) Jakowkina, Diss. Giessen 1904.

bindung erst von Job[1]) richtig ein Salz des 3wertigen Kobalts erkannt.[2])

Alle Bemühungen, das gelöste Kobaltisalz in fester Form zu erhalten, sind bisher vergeblich gewesen, auch unsere dahin gehenden Versuche blieben ergebnislos.[3])

Wenn sich demnach über die Zusammensetzung des Salzes auch noch nichts Bestimmtes angeben lässt, so darf man doch nach den Eigenschaften und dem Verhalten der grünen Lösungen mit einiger Gewissheit schliessen, dass es sich um ein komplexes Kobaltikaliumcarbonat handelt.

Einige die bisherigen Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten der grünen Lösungen ergänzende Beobachtungen mögen hier kurz Erwähnung finden.

Setzt man, nachdem das Kobalt durch anodische Polarisation in Kaliumbicarbonatlösung die hohe Spannung erreicht hat, die Elektrolyse weiter fort, so findet man schliesslich alles in Lösung befindliche Kobalt in Form des Kobaltisalzes; vorausgesetzt ist dabei, dass man eine gewisse Stromdichte nicht überschreitet. Z. B. im Versuch 22 wurde nach Eintritt der hohen Spannung bei 0,4 Amp. Stromstärke die Elektro-

---

1) Job, Ann. chim. phys. [7] XX. 205 (1900).

2) Ich habe versucht, auf die Tatsache, dass Kobalt in Bicarbonatlösung durch Hypochlorite leicht in die grüne Kobaltiverbindung übergeht, eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Kobalts zu gründen, indem das Oxydulsalz in Bicarbonatlösung mit einer titrierten Lösung von Hypochlorit im Überschuss versetzt, und der Überschuss mittels arseniger Säure zurücktitriert wurde. Die Methode erwies sich jedoch als nicht geeignet, da stets etwas mehr Hypochlorit als berechnet verschwunden war.

3) Bei Stromstärken von etwa 5 Amp. wird die Kobaltanode in konzentrierten Lösungen von Kaliumcarbonat oder -bicarbonat sehr stark angegriffen. Nach mehreren Stunden hatte sich am Boden in reichlichen Mengen ein tiefgrüner, feinkörniger Niederschlag abgeschieden, der auch nach dem Trocknen seine grüne Farbe behielt und erst nach langem Stehen allmählich heller wurde. Möglich, dass in diesem Niederschlag das gesuchte Kobaltisalz neben Kobaltosalz und Kaliumbicarbonat war. Eine Reindarstellung der Verbindung daraus ist jedoch nicht gelungen.

lyse fortgesetzt, bis 1 Ampèrestunde hindurchgegangen war, und dann in je 50 ccm der grünen Lösung das Kobalt bestimmt:

1. Durch Elektrolyse in der Classen'schen Schale.

2. Dadurch, dass die Lösung vorsichtig in angesäuerte Jodkaliumlösung gegeben, das ausgeschiedene Jod mittels Natriumthiosulfat titriert und die diesem entsprechende Menge 3wertigen Kobalts berechnet wurde.

Es wurde gefunden:

nach 1. 0,0180 g Co
nach 2. 0,0177 g Co

Das gelöste Kobalt war also quantitativ in Kobaltisalz übergeführt. Elektrolysiert man mit sehr hohen Stromdichten, so enthält die grüne Flüssigkeit gewöhnlich etwas suspendiertes Kobaltocarbonat, in andern Fällen Kobaltihydroxyd (s. unten). Die quantitative Bestimmung des Kobalts durch Elektrolyse der Bicarbonatlösung scheint uns einer allgemeineren Beachtung wert, sie dürfte an Präzision der Oxalat- und selbst der Ammoniakmethode kaum nachstehen, an Einfachheit beide vielleicht gar übertreffen. Das auf der Schale abgeschiedene Kobalt ist schön metallglänzend und haftet sehr fest. Besondere Vorzüge der Methode, die sie vor den genannten beiden anderen Methoden auszeichnen, sind:

1. Die vollständige Ausscheidung des Metalles wird sehr scharf angezeigt durch das Verschwinden der grünen Farbe der Lösung, da nach Job noch 0,0004 g Kobalt in 100 ccm deutlich eine grüne Färbung der Lösung erkennen lassen, so dass also die lästige Schwefelammoniumprobe fortfällt.

2. Es bereitet keine Schwierigkeit, auch die letzten Spuren des Metalles auf der Schale niederzuschlagen, ein Umstand, der sich bei der Ammoniakmethode sehr unangenehm bemerkbar machen kann.

3. Ein Auswaschen des niedergeschlagenen Kobalts ohne Stromunterbrechung, wie es bei den andern beiden Methoden geschehen muss, ist nicht erforderlich. Dabei steht die Methode auch hinsichtlich der zur Beendigung der Analyse erforderlichen Zeit den anderen kaum nach.

Ein Einwand gegen die Methode, den man vielleicht daraus konstruieren könnte, dass das Kobaltocarbonat in konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung zu wenig löslich ist, so dass man in den meisten Fällen unverhältnismässig grosse Flüssigkeitsmengen anwenden müsste, wird sofort hinfällig, wenn man beachtet, dass man der Bicarbonatlösung nur etwas Wasserstoffsuperoxyd beizufügen braucht, um das Kobalto- in Kobaltisalz überzuführen, das erheblich leichter löslich ist als jenes, und dessen Löslichkeit wohl in den meisten Fällen ausreichen wird.

Wo dies nicht der Fall ist, kann man sich dadurch helfen, dass man der Bicarbonatlösung Ammoniak hinzufügt. durch das das Carbonat gelöst wird. Auch damit erzielt man recht gute Resultate. Natürlich muss in diesen Fällen ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

Als Belege mögen folgende 3 Analysen dienen, die sämtlich in der Classen'schen Schale bei Zimmertemperatur mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. ausgeführt wurden. In allen 3 Fällen hatte sich das Kobalt gleich schön metallglänzend und festhaftend abgeschieden.

1. Zu 100 ccm einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung wurden 25 ccm einer Kobaltchloridlösung von bekanntem Gehalt (100 ccm = 0,6040 g) gegeben:

Dauer: 2—2½ Std., gefunden: Co = 0,1508 g

2. 75 ccm Kaliumbicarbonatlösung (gesättigt), 50 ccm konz. Ammoniak (sp. Gew. = 0,886), 25 ccm Kobaltchloridlösung:

Dauer: 2 Std., gefunden: Co = 0,1510 g

3. 25 ccm Kobaltchloridlösung, 30 ccm Ammoniak (spez. Gew. = 0,886), 10 g schwefelsaures Ammoniak, zusammen verdünnt auf 150 ccm:

Dauer: 2 Std., gefunden: Co = 0,1512 g.

Während vom dreiwertigen Kobalt eine ganze Reihe Salze dargestellt worden sind, sind die entsprechenden Versuche bei Nickel erfolglos geblieben. Ausser dem Nickelsesquioxyd ist nur noch ein komplexes Karbonat bekannt,

das aller Wahrscheinlichkeit nach dem oben erwähnten Kobaltisalz entspricht.[1]) Es finden sich zwar in der Literatur einige Angaben, nach denen die Autoren vermuten, ein Oxydsalz vor sich gehabt zu haben, wir konnten jedoch für diese Angaben keine Bestätigung finden.

N. Ch. Nâg[2]) will eine dem Kaliumbichromat ähnlich gefärbte Lösung erhalten haben, als er Nickelcarbonat mit einer Lösung von Natriumacetat und Brom versetzte. Es ist uns nicht gelungen, auf diesem Wege eine Lösung zu erhalten, die anders gefärbt gewesen war als die Bromlösung für sich.

Bei der Elektrolyse cyankalischer, mit Alkalilauge versetzter Nickellösungen kann man oft beobachten, wie sich die ganze Flüssigkeit rot färbt. Man hat die Vermutung ausgesprochen, es hier mit einem Oxydsalz des Nickels zu tun zu haben. Das ist ein Irrtum. Sieht man genau zu, so erkennt man, dass die Rotfärbung nicht von der Anode, sondern von der Kathode ausgeht, und trennt man beide Elektroden durch ein Diaphragma, so färbt sich nur die Kathodenflüssigkeit blutrot, während im Anodenraum nichts davon zu erkennen ist. Versetzt man die tiefrote Kathodenflüssigkeit mit Silbernitrat, Bleiacetat, Wismutnitrat, Quecksilberchlorid, arseniger Säure, so entsteht ein schwarzer Niederschlag der betreffenden Metalle; Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd entfärben die Lösung sofort. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure fällen einen orangeroten, flockigen Niederschlag, der beim Stehen an der Luft allmählich, bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Salpetersäure) sofort farblos wurde. Kein Zweifel, dass man es hier nicht mit einem höheren Oxyd des Nickels, sondern mit einem Suboxyd zu tun hat, wie man es auch rein chemisch erhält, wenn man eine cyankalische Nickellösung mit Zink, Natriumamalgam, Zinnchlorid oder einem anderen Reduktionsmittel behandelt.[3])

---

1) Tubandt, Z. f. anorg. Chem. 45. 366 (1905).
2) Z. f. anorg. Chem. 13, 16.
3) Th. Moore, Chem. News 68. 295.

Die durch anodischen Angriff einer Nickelplatte in Bicarbonatlösung erhaltenen roten Lösungen enthalten nur sehr wenig Nickel. Verwendet man statt des Nickelbleches Nickeldrahtnetz als Anode, so geht bei Anwendung niedriger Stromdichten (0,3—0,9 Amp. auf 300 qcm einseitiger Oberfläche) mehr Nickel in Lösung, in kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit blutrot gefärbt. Es geschieht indes sehr leicht, dass sich das Nickel auch bei ganz niedrigen Stromdichten sofort passiv verhält, und keine Spur einer Rotfärbung bemerkbar wird. Anhaltende kathodische Polarisation kann dem abhelfen; besser noch ist, wenn man den Strom eine Zeit lang mehrere Male in der Minute wendet. In keinem Falle aber kommt die Menge des gebildeten Nickelisalzes über ein gewisses Maximum hinaus. Bei längerem Stromdurchgang nimmt die Intensität der Rotfärbung wieder ab, indem in den meisten Fällen schwarzes Nickelihydroxyd an Gefässwand und Tonzelle sich aus dem Elektrolyten ausscheidet.

Die Stromstärken können jedoch nicht wesentlich höher gewählt werden wie bei Anwendung von Nickelblech. Bei einer Stromstärke von 1 Amp. auf 100 cm^2 Nickeldrahtnetz wird eben noch eine geringe Rotfärbung in den Maschen bemerkbar.

Die rote Lösung der erhaltenen Nickeliverbindung ist ausserordentlich leicht zersetzlich. Bereits einige Stunden nach Stromunterbrechung ist die rote Farbe, selbst bei Eiskühlung, vollkommen verschwunden, das rote Nickelisalz hat sich wieder zu grünem Nickelosalz reduziert, aus konzentrierteren Lösungen scheidet sich auch etwas schwarzes Nickeloxyd ab.

Die gelöste Nickeliverbindung besitzt ein sehr starkes Oxydationsvermögen, Zusatz von Wasserstoffperoxyd, arseniger Säure und anderen Reduktionsmitteln führt momentan Entfärbung herbei, dasselbe tut Brom und Chlorwasser, auch Ammoniak; aus Jodkaliumlösung wird Jod in Freiheit gesetzt, rotes Kobaltcarbonat wird in das grüne Kobalticarbonat übergeführt. Schwefelammonium fällt nach momentaner Ent-

färbung der roten Lösung schwarzes Sulfid. Kaliumoxalat, Kaliumcyanid, Kaliumnitrit, Ferrocyankalium, Rhodankalium, Weinsäure, Alkohol wirken reduzierend. Verdünnen mit Eiswasser führt keine Zersetzung herbei, gelindes Erwärmen dagegen sofort. Starke Lauge fällt schwarzes Nickelihydroxyd.

Trotzdem die durch direkte Auflösung der Drahtnetzelektrode erhaltenen Lösungen tief blutrot gefärbt sind, enthalten sie doch nur sehr wenig Nickel. Das Nickeli-ion besitzt ähnlich wie das Kobalti-ion eine ausserordentlich intensive Farbe.

Relativ die besten Resultate hinsichtlich der Menge des durch direkte Auflösung der Nickelanode gebildeten Nickelicarbonates wurden erhalten, wenn, wie folgt, verfahren wurde.

In einem dickwandigen, durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossenen Becherglase befand sich eine Tonzelle, um welche ein Nickeldrahtnetzzylinder von 300 qcm innerer Manteloberfläche gelegt wurde, der als Anode diente. Die Kathode bildete ein kleiner Platinblechzylinder. Als Elektrolyt diente bei 0^0 gesättigte Kaliumbicarbonatlösung, im Anodenraum circa 500 ccm. In den letzteren tauchte ein Glasrohr, durch welches ein Kohlensäurestrom, der für Rührung sorgte, eingeleitet wurde, und ein Thermometer. Die Temperatur des Anodenraumes wurde durch eine geeignete Kältemischung konstant bei 0^0 erhalten.

Vor jedem Versuch wurde die durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure gereinigte Nickeldrahtnetzelektrode längere Zeit kathodisch polarisiert, sodann der Strom einige Minuten abwechselnd bald in der einen, bald in der anderen Richtung geschaltet, und dann die Elektrolyse mit dem Nickel als Anode bei Stromdichten von 0,1—0,3 Amp. begonnen. Unterblieb der mehrmalige Stromwechsel, so erwies sich die Nickelanode in den meisten Fällen unfähig zur Bildung der roten Nickelilösung.

Nach Durchgang einer bestimmten Strommenge wurden der tiefroten Anodenflüssigkeit mit Hilfe einer in Kältemischung zuvor gut gekühlten Pipette — die Abkühlung der

Pipette ist wegen der raschen Zersetzung des Nickelisalzes bei steigender Temperatur unbedingt erforderlich — Proben von je 100 ccm entnommen, und in der einen die Gesamtmenge des Nickels, in der anderen die Menge des darin enthaltenen 3wertigen Nickels ermittelt.

Es wurden gefunden:

1. Stromstärke: 0,3 Amp.

Strommenge Amp. St.	0,5	1	2,5
Nickel überhaupt	0,0038	0,0040	0,0040
Nickel, 3wertig	0,0041	0,0043	0,0043

2. Stromstärke: 0,9 Amp.

Strommenge Amp. St.	0,5	1
Nickel überhaupt	0,0041	0,0039
Nickel, 3wertig	0,0043	0,0041

Die Lösungen enthalten also das Nickel quantitativ in der 3wertigen Form. Die Menge des in Lösung gegangenen Metalls ist sehr gering, etwa 0,0040 g, und wird auch durch längere Dauer der Elektrolyse nicht weiter vermehrt. Bezüglich der Analyse der roten Nickelilösungen ist folgendes zu bemerken:

1. Bestimmung der Gesamtmenge des Nickels:

Dieses geschah durch direkte Elektrolyse der mit Ammoniak versetzten Bicarbonatlösung in der Classen'schen Schale. Die Elektrolyse der Nickel-Bicarbonatlösung allein, ohne Zusatz von Ammoniak, die, wie oben erwähnt, bei Kobalt sehr gute Resultate ergibt, ist zur quantitativen Abscheidung des Nickels nicht zu gebrauchen, da sich stets etwas Nickel an der Anode als schwarzes Oxyd abscheidet und da infolge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des durch Reduktion der roten Lösungen gebildeten Nickelokaliumcarbonats die Hauptmenge

des Nickels in Form dieses Salzes auskrystallisiert und so der Analyse entzogen wird.[1]) Zusatz von Jodkalium oder Glycerin verhindert zwar die Ausscheidung von Nickeloxyd, vermag aber natürlich nicht das Auskrystallisieren des unlöslichen Carbonates zu verhindern. Dagegen genügt ein Zusatz von 30 ccm konzentriertem Ammoniak, um beides zu vermeiden. Diese Methode zur Bestimmung des Nickels aus der mit Ammoniak versetzten Bicarbonatlösung steht der besten bekannten Methode zur quantitativen Bestimmung des Nickels, der Ammonsulfatmethode, an Einfachheit und Genauigkeit ihrer Ergebnisse nicht nach. Das auf der Schale niedergeschlagene Nickel haftet fest und besitzt reinen Metallglanz. Die letzten Spuren des Nickels scheinen sich nach dieser Methode sogar leichter abzuscheiden als nach der Ammonsulfatmethode.

Zahlreiche Analysen haben uns die Brauchbarkeit der Methode bestätigt; so ergaben z. B. nach beiden Methoden ausgeführte Analysen von Nickellösungenfolgende Resultate:

1. nach der Carbonatmethode:

25 ccm Nickelchloridlösung, 75 ccm gesättigte Kaliumbicarbonatlösung, 50 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,8865).

Stromdichte: 0,7 Amp.

Dauer: $1^1/_2$ Std., gefunden: Ni = 0,1475 g;

2. nach der Ammonsulfatmethode:

25 ccm Nickelchloridlösung, 30 ccm konzentriertes Ammoniak, 10 g schwefelsaures Ammoniak, zusammen verdünnt auf 150 ccm. Dauer: 2 Std., gefunden: Ni = 0,1478 g.

In 2 anderen Nickelchloridlösungen wurden gefunden:

nach der Carbonatmethode

1. 0,0627 2. 0,0496

nach der Ammonsulfatmethode

1. 0,0626 2. 0,0493.

Beim Arbeiten mit der Winkler'schen Drahtnetzelektrode wurden gleich gute Ergebnisse erhalten.

---

1) Vergl. S. 51.

Den Gehalt der roten Lösungen an 3wertigem Nickel bestimmten wir in der Weise, dass wir 100 ccm derselben rasch in eine Lösung arseniger Säure bekannten Gehaltes einfliessen liessen und den Überschuss der letzteren mittels Jodlösung zurücktitrierten.[1])

Diese Methode hat sich stets sehr gut bewährt. Ich habe sie kontrolliert, indem ich 100 ccm derselben Lösung in angesäuerte Jodkaliumlösung langsam einfliessen liess und das Jod mittels Natriumthiosulfat bestimmte, es ergab sich danach genau derselbe Wert für Nickelisalz. Natürlich wird man der Titration mittels arseniger Säure und Jod den Vorzug geben, da nach der zweiten Methode sehr grosse Mengen von Säure verbraucht werden, und infolge der heftigen Kohlensäureentwicklung sehr leicht ein Überschäumen eintritt und, wenn man, um dies zu vermeiden, die Nickellösung sehr langsam einfliessen lässt, mittlerweile teilweise Reduktion des Nickelisalzes zu befürchten ist.

Elektrolyse von komplexem Nickelocarbonat.

Die oben angeführten Versuche zeigen, dass das durch anodische Polarisierung einer Nickeldrahtnetzelektrode in Lösung gehende Nickel sich quantitativ in die dreiwertige Form überführen lässt, die höchste auf diesem Wege erreichbare Konzentration der Lösungen an Nickelisalz ist jedoch immer noch sehr gering (c. 4 mg in 100 ccm).

Ich versuchte deshalb, konzentriertere Lösungen dadurch zu erhalten, dass ich in der Kaliumbicarbonatlösung von vornherein möglichst viel Nickelsalz auflöste und dieses dann der elektrolytischen Oxydation unterwarf.

Das gewöhnliche trockne Nickelocarbonat ist in Bicarbonatlösungen von Zimmertemperatur nur in Spuren löslich,

1) Zur Titration der grünen Kobalticarbonatlösungen ist diese Methode nicht zu verwenden, da diese durch arsenige Säure nicht reduziert werden; die Reduktion der Nickelilösungen erfolgt dagegen momentan.

frischgefälltes, feuchtes Nickelocarbonat dagegen löst sich, in kleinen Portionen eingetragen, bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure in reichlicherer Menge auf, man kann so Lösungen erhalten, die in 100 ccm 0,036 g Ni enthalten. Noch konzentriertere Nickelcarbonatlösungen erhält man, indem man eine Lösung von Nickelchlorid unter beständigem Einleiten von Kohlensäure langsam in konzentrierte Kaliumbicarbonatlösung einfliessen lässt, bis eine dauernde Trübung entsteht, von der rasch abfiltriert wird. Die so dargestellten Lösungen können bis 0,1 g Ni in 100 ccm enthalten.

Mit der Konzentration der Bicarbonatlösung nimmt die Löslichkeit des Nickelcarbonates stark ab, eine halbgesättigte Lösung nimmt im Maximum nur noch 0,032 g Ni auf. Dass die so dargestellten Lösungen chloridhaltig sind, ist für die Elektrolyse praktisch ohne Bedeutung, so dass bei unseren Versuchen ausschliesslich solche Lösungen verwandt wurden. Leider stellen diese konzentrierten Nickelocarbonatlösungen übersättigte Lösungen dar, aus denen sich das Nickel zum bei weitem grössten Teile binnen kurzem in Form von Krystallen wieder ausscheidet. Namentlich beim Abkühlen auf 0°, bei welcher Temperatur die Elektrolysen wegen der Leichtzersetzlichkeit der Nickelilösungen ausgeführt werden müssen, wird das Nickel sehr rasch wieder ausgeschieden, so dass die zur Elektrolyse verwendeten Lösungen etwa nur noch 0,015 g Ni in 100 ccm enthielten. Aber selbst diese Lösungen sind noch stark übersättigt und scheiden bei längerem Stehen fast das ganze Nickel aus. Die dauernd in Lösung bleibende Nickelmenge — d. h. also die wirkliche Löslichkeit des sich ausscheidenden Nickelsalzes — beträgt in 100 ccm:

bei 20°: 0,0014 g Ni
bei 0°: 0,0009 g Ni.

Die aus den Bicarbonatlösungen auskrystallisierende Nickelverbindung ist ein komplexes Carbonat, wie die Analyse ergab, von der Zusammensetzung: $NiCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O$.

Die Löslichkeit des entsprechenden Natriumsalzes ist erheblich grösser: eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung

nimmt in 100 ccm 0,034 g Ni auf; dauernd gelöst bleiben 0,022 g Ni. Diese Natriumbicarbonatlösung des Nickels, (selbst die übersättigte) kann zur quantitativen Bestimmung des Nickels im Gegensatz zu der Kaliumbicarbonatlösung auch ohne Ammoniakzusatz elektrolysiert werden, da sich hier während der Dauer der Elektrolyse kein festes Salz ausscheidet; um die Bildung von Nickelihydroxyd zu vermeiden, genügt der Zusatz einiger ccm Glycerin.

Die Oxydation des Nickelocarbonates[1]) zu Nickelicarbonat ist denjenigen Reaktionen zuzuzählen, bei denen die anodische Stromarbeit durch den Vorgang

$$M^{n\,(+)} + x\,(+) = M^{(n+x)+}$$

d. h. durch den durch Aufnahme positiver Ladungen erfolgenden Übergang niederwertiger Metallionen in höherwertige dargestellt wird. Dabei kommen zweierlei primäre Reaktionen an der Anode in Betracht:

1. Das Nickeloion nimmt direkt eine positive Ladung auf, also:

$$\text{I.}\quad Ni^{++} + (+) = Ni^{+++}$$

2. kann der elektrolytische Sauerstoff bei dieser Aufladung mitwirken gemäss der Gleichung:

$$\text{II.}\quad 2\,Ni^{++} + 3\,\overline{C}\overline{O}_3 + 2\,H^+ + O = 2\,Ni^{+++} + 3\,\overline{C}\overline{O}_3 + H_2O;$$

aus dieser Gleichung, die man auch schreiben kann:

$$\text{IIa.}\quad 2\,NiCO_3 + H_2CO_3 + O = Ni_2(CO_3)_3 + H_2O$$

wird zugleich ersichtlich, warum die Oxydation des Nickelcarbonates zu Nickelicarbonat nur in Bicarbonatlösungen, d. h. in einer Lösung, die freie Kohlensäure enthält, stattfinden kann.

Die Bildung des Nickelisalzes ist stets von einer reichlichen Sauerstoffentwicklung begleitet; es wird nicht der

1) Von der komplexen Natur der Verbindung ist hierbei abgesehen worden.

ganze Strom zur Oxydation verwendet, ein grosser Teil wird vielmehr lediglich für die Entladung von $\bar{C}O_3$ — Jonen verbraucht gemäss der Gleichung:

$$\bar{C}\bar{O}_3 + 2\,(+) = CO_3$$
$$CO_3 + H_2O = H_2CO_3 + O$$
$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

Freilich verdankt der entwickelte Sauerstoff seine Entstehung nicht allein diesem Vorgang, sondern auch einer Umsetzung der gebildeten Nickeli-ionen mit dem Wasser. Wie alle Metallionen, auf denen eine Anhäufung positiver Ladungen stattgefunden hat, die Tendenz haben, eine möglichst geringe Anzahl solcher Ladungen festzuhalten, so sucht auch das Nickeli-ion, diese zu verringern. Das kann auf zweierlei Weise geschehen:

Das gebildete Nickelicarbonat wirkt zersetzend auf das Wasser, wobei Nickelocarbonat zurückgebildet und Sauerstoff entwickelt wird, gemäss der Gleichung:

$$Ni_2(CO_3)_3 + H_2O = 2\,NiCO_3 + H_2CO_3 + O.$$

Dieser Vorgang wirkt also der Bildung von Nickelisalz direkt entgegen und zwar, wie die ausserordentlich leichte Reduzierbarkeit des Nickelisalzes zeigt, mit sehr grosser Geschwindigkeit. Dieser Fall, dass höherwertige Metallionen so auf Hydroxylionen wirken, dass sie diese zu Sauerstoff entladen, während sie selbst in eine niedrige Oxydationsstufe übergehen, ist auch beim 3wertigen Kobalt beobachtet worden.

Die Nickeli-ionen können noch auf eine zweite Art mit dem Wasser reagieren, um ihre Ladung zu verringern. Dies geschieht nach der Gleichung:

$$Ni_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O = 2\,Ni(OH)_3 + 3\,CO_2$$

oder als Jonengleichung geschrieben:

$$2\,Ni^{+++} + 6\,\bar{O}\bar{H}\,(+\,6\,H^+ + 3\,\bar{C}\bar{O}_3) =$$
$$2\,Ni(OH)_3\,(+\,6\,H^+ + 3\,\bar{C}\bar{O}_3)$$

Beide Reaktionen verlaufen um so schneller, je grösser die Konzentration der Nickeli- und der Hydroxylionen ist. Da weiter $Ni(OH)_3$ in Bicarbonat etwas löslich ist unter gleichzeitiger Reduktion, so wird die Ausscheidung von schwarzem Nickelihydroxyd erst in etwas konzentrierteren Nickelilösungen bemerkbar.

Um die Bedingungen für die Bildung von Nickelisalz möglichst günstig zu gestalten, wird man diese also so wählen müssen, dass die Menge der vorhandenen Hydroxylionen eine möglichst geringe wird, ebenso wie die der Nickeli-ionen. Dies geschieht, indem man eine möglichst konzentrierte Bicarbonatlösung anwendet und diese stets mit Kohlensäure gesättigt erhält. Weiter ergibt sich aus obigen Betrachtungen, dass möglichst niedrige Temperatur die Bildung des Nickelicarbonates begünstigen wird, da die Wärme die Einwirkung des Nickelisalzes auf Wasser derart steigert, dass die Bildung von Nickelisalz schliesslich durch diesen entgegenwirkenden Vorgang völlig aufgehoben werden kann.

Da an die Kathode gelangendes Nickelisalz sofort wieder reduziert wird, muss ein Diaphragma angewendet werden. Im Kathodenraum war übrigens, wie hier bemerkt werden möge, niemals auch nur eine Spur von Nickel nachzuweisen, ein Beweis, dass sowohl das Nickelo- als das Nickelicarbonat in den Bicarbonatlösungen als komplexe Salze vorhanden sind. Auch für die durch Elektrolyse der Lösungen von Nickelcarbonat in Bicarbonatlösungen darzustellenden Nickelilösungen waren in Anbetracht der geringen Löslichkeit (vergl. S. 51) des Nickelocarbonats hohe Konzentrationen nicht zu erwarten. Doch schien es nicht ausgeschlossen, die Konzentration dieser Lösungen dadurch allmählich zu erhöhen, indem zu der zu elektrolysierenden Flüssigkeit dauernd neue Mengen von Nickelosalz in kleinen Portionen zugefügt wurden, nachdem das vorher vorhandene bereits zu dem viel leichter löslichen Nickelisalz oxydiert worden war.

Die Versuche wurden zunächst in dem oben beschriebenen Apparat ausgeführt, d. h. also mit Anoden aus Nickeldrahtnetz.

Bei Stromschluss bildet sich an der Anode alsbald das Nickelisalz, und in wenigen Minuten ist die ganze Flüssigkeit schön blutrot gefärbt. Der Farbton vertieft sich allmählich noch weiter, so dass die Lösungen in dickeren Schichten schwarzbraun erscheinen, in dünneren jedoch weiter die rote Farbe erkennen lassen.

Bezüglich der bei einem gegebenen Anodenmaterial anzuwendenden Stromdichte kann nach den Erfahrungen bei analogen Vorgängen, Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz,[1]) von Kobalto- zu Kobaltisalz,[2]) von Cero- zu Cerisalz[3]), erwartet werden, dass niedere Stromdichten für die Bildung des Nickelisalzes günstiger sein werden als höhere. Das ist, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche erkennen lassen, tatsächlich der Fall.

Etwa gleichstarke Lösungen wurden bei verschiedener Stromstärke der Elektrolyse unterworfen. Die hindurchgeschickte Strommenge betrug in jedem Fall 1 Ampèrestunde.

Temperatur	Ampère	Zeitdauer	Ni+++	Gesamt Ni	Oxydiert
0°	0,6	1 Std. 40′	0,0138	0,0143	96,5%
0°	0,9	1 Std. 7′	0,0145	0,0147	98,6%
0°	1,2	50′	0,0138	0,0140	98,6%
0°	1,5	40′	0,0075	0,0146	65,0%

Die für die Oxydation günstigen Stromdichten liegen also unterhalb 0,5 Amp. (die Anode hatte eine Oberfläche von 300 qcm), die Oxydation von Nickelo- zu Nickelisalz ist quantitativ; bei höheren Stromdichten geht die Stromausbeute rasch zurück, bei Dichten über 1 Amp. findet nur noch geringe oder überhaupt keine Bildung von Nickelisalz mehr statt.

Es erscheint auffallend, dass auch bei niederen Dichten zuweilen Oxydation nicht stattfindet, dagegen immer eintritt,

1) Oettel, Z. f. Elektroch. u. Elektrotechn. I. 30.
2) Oberer, Diss. Basel 1903.
3) Krilitschewsky, Diss. Giessen 1904. S. 24.

wenn man die Elektrode eine Zeit lang rasch hintereinander abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert. Es hängt dies offenbar mit der Bildung einer Oxydhaut auf der Nickelanode zusammen, durch welche die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nickelisalzes derartig beschleunigt wird, dass es im Moment seiner Bildung sofort wieder reduziert wird.

Verwendet man statt der Nickeldrahtnetzelektrode ein ausgeglühtes Platinblech als Anode, so findet Bildung von Nickelisalz nur bei Stromdichten statt bis wenig über 0,1 Amp. Bei Dichten von 0,2 und 0,3 Amp. wird anfänglich zwar etwas Nickelisalz gebildet, nach wenigen Minuten ist die rote Farbe der Lösung jedoch wieder verschwunden. Aber auch bei niederer Stromdichte wird das Nickelosalz niemals quantitativ in die Nickeliverbindung übergeführt, wie folgende Versuche erkennen lassen, die bei 140 qcm Anodenoberfläche mit 0,14 Amp. Stromstärke ausgeführt wurden:

Amp. 0,14; ND = 0,1.

Temperatur	Zeitdauer	$\frac{Ni+++}{Ni++}$	Ni+++	Gesamt-Ni	Oxydiert
0°	1/4 Amp. St. 1 Std. 47′	0,46 : 1	0,0046	0,0146	31,5%
0°	1/2 Amp. St. 3 Std. 35′	0,83 : 1	0,0068	0,0150	45,3%
0°	1 Amp. St. 7 Std. 10′	1 : 1	0,0074	0,0148	49,7%

Nach Durchgang von 1 Ampèrestunde ist knapp die Hälfte des Nickelosalzes oxydiert, wenig mehr als bereits durch 1/2 Ampèrestunde in die höhere Oxydationsstufe übergeführt war.

Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass das Potential, welches die Nickelisalzlösung einer Platinelektrode erteilt, höher liegt als das Sauerstoffpotential. Es wird daraus ersichtlich, dass eine elektrolytische Bildung von Ni+++ Jonen ohne gleichzeitige Sauerstoffentwicklung unmöglich ist, und ebenso, dass in Gegenwart von Platin für eine Nickelisalz-

lösung ein dauerndes Gleichgewicht nicht bestehen kann. Mit anderen Worten: die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nickelisalzes an der Platinelektrode kann so gross werden, dass seine Bildung stark eingeschränkt bezw. ganz aufgehoben wird.

Wie oben angegeben, sind bei 0° nur Lösungen, die in 100 ccm etwa 0,015 g Ni enthalten, genügend beständig, um zur Elektrolyse verwendet werden zu können. In diesen Lösungen kann das Nickel quantitativ in die Form von Nickelisalz übergeführt werden. Um Lösungen höherer Konzentration zu erhalten, suchte ich so zu verfahren, dass ich, nachdem ein Teil des Nickelosalzes zu dem leichter löslichen Nickelisalz oxydiert worden war, neue Mengen Nickelosalz von Zeit zu Zeit zu der Bicarbonatlösung hinzufügte und weiter elektrolysierte. Tatsächlich liessen sich auf diesem Wege auch Lösungen erhalten, deren Nickelgehalt nach Beendigung der Elektrolyse grösser war, die Menge des gebildeten Nickelisalzes hatte jedoch nicht wesentlich zugenommen, die Lösung enthielt nach Durchgang der gleichen Strommenge das zugesetzte Nickel noch in Form des Oxydulsalzes.

Temperatur	Ampère	Zeitdauer	Ni+++	Gesamt-Ni	Oxydiert
0°	0,9	1 Std. 7′	0,0145	0,0147	98,6%
0°	0,9	1 Std. 7′	0,0154	0,0282	54,6%

Wurde die Elektrolyse fortgesetzt, so trat bald an der Tonzelle und an den Gefässwandungen Abscheidung von schwarzem Nickelsuperoxyd ein.

Dieselben Erscheinungen traten auch stets ein, wenn von vornherein übersättigte Lösungen von Nickelcarbonat angewandt wurden: es trat Oxydausscheidung ein, lange ehe alles Nickeloxydulsalz in das Oxydsalz übergeführt worden war.[1]) Die Konzentration des gebildeten Nickelisalzes lässt

[1]) Ausserdem fand sich am Boden des Gefässes natürlich stets eine grössere oder kleinere Menge von Krystallen des komplexen Salzes $NiCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O$.

sich also nie über einen bestimmten Betrag vergrössern; eine bestimmte Menge Nickelocarbonat wird um so unvollständiger in das Nickelisalz übergeführt, in je höherer Konzentration sie vorliegt. Die der Bildung von Nickeliionen entgegenwirkenden Reaktionen (vergl. S. 53) erfahren mit wachsender Konzentration der Nickelisalzlösung bald eine derartige Beschleunigung, dass die Geschwindigkeiten der einander entgegenwirkenden Reaktionen gleich werden, bezw. immer mehr Nickel infolge Abscheidung als Oxyd der Lösung entzogen wird.

Verminderung der Konzentration der Bicarbonatlösung begünstigt, wie schon auf S. 73 ausgeführt, die der Bildung von Nickelisalz entgegenwirkenden Vorgänge. Bei Anwendung einer halbgesättigten Kaliumbicarbonatlösung findet zwar auch zunächst Nickelisalzbildung statt; die schön rote Flüssigkeit wird aber nach einigen Minuten schon missfarbig infolge Ausscheidung von Nickelsuperoxyd.

Auch in den Nickel-Natriumbicarbonatlösungen setzt die Hydrolyse des Nickelisalzes erheblich früher ein. Infolge der grösseren Löslichkeit des komplexen Nickelnatriumcarbonats (vergl. S. 52) könnten diese Lösungen zunächst für die Darstellung konzentrierterer Nickelisalzlösungen geeigneter erscheinen, als die Kaliumbicarbonatlösungen. Man kann hier Lösungen mit einem Gehalt von 0,03 g Ni der Elektrolyse unterwerfen, ohne dass sich Nickelosalz ausscheidet. Die weit geringere Löslichkeit des Natriumbicarbonates in Wasser bringt es jedoch mit sich, dass diese Lösungen sich verhalten wie verdünntere Kaliumbicarbonatlösungen: Die Hydrolyse ist hier so stark, dass das Nickelisalz kurz nach seiner Entstehung in $Ni(OH)_3$ gespalten wird; die Lösungen nehmen niemals die schön rote Farbe an, sondern erscheinen von Anfang an schmutzig braun und scheiden schon nach wenigen Minuten schwarzes Oxyd aus.

Was endlich den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so beeinträchtigt, wie von vornherein zu erwarten war (S. 54), Erhöhung derselben die Bildung von Nickelisalz sehr erheblich. Schon bei Zimmertemperatur findet diese nur in geringem

Masse statt. Nur einen Moment färbt sich der Elektrolyt in der Nähe der Anode rot, um schon nach wenigen Minuten schwarzes Nickeloxyd auszuscheiden, wodurch die ganze Flüssigkeit allmählich eine schmutzig-braune Färbung annimmt. Bei einer Temperatur von 30° ist nichts mehr von einer Rotfärbung zu merken, es wird nur noch etwas $Ni(OH)_3$ gebildet.

Nach den angeführten Versuchen ist es wenig wahrscheinlich, dass es gelingen wird, aus den roten Lösungen ein festes Nickelisalz abzuscheiden. Wenn schon das entsprechende Kobaltisalz, das in Lösung doch sehr leicht entsteht und ziemliche Beständigkeit besitzt, allen Versuchen, es zu isolieren, bisher widerstanden hat, so müssen die Schwierigkeiten, die das Nickelisalz dieser Aufgabe entgegenstellt, fast unüberwindlich erscheinen. Dass aber ein solches Nickelisalz in Lösung existiert, dass also das 3wertige Nickel nicht mehr als absolut unfähig zur Salzbildung betrachtet werden kann und damit seiner Sonderstellung, die es in dieser Beziehung unter den Metallen der Eisengruppe einnahm, entkleidet ist, das scheint durch vorliegende Beobachtungen erwiesen.

Lebenslauf.

Am 5. Mai 1882 bin ich, Emil Otto Fritze, als Sohn des Kaufmanns Carl Fritze und seiner Ehefrau Emilie, geb. Richter, zu Düben a. Mulde geboren. Ich besuchte zuerst die Stadtschule meiner Vaterstadt, dann das Realprogymnasium zu Eilenburg und hierauf das Kgl. Realgymnasium zu Nordhausen, das ich im März 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich studierte an der Universität Leipzig und an der Universität Halle-Wittenberg. An letzterer bestand ich am 18. Januar 1906 das Verbandsexamen und am 9. Januar 1909 das Rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bauch, Beckmann, Credner, Dorn, O. Fischer, His, Klebs, Pfeffer, Rassow, Riehl, Schwarz, Tubandt, Volhard, Vorländer, Wiener, Zirkel.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.